

**GENERATION OF CHLORINE DIOXIDE GAS AND PRODUCTION THEREFOR**

Patent Number: JP10182106  
Publication date: 1998-07-07  
Inventor(s): OGAWA KATSUTOSHI; OYAMA MASAOKO  
Applicant(s): CHISSO CORP  
Requested Patent: ☐ JP10182106  
Application Number: JP19970122896 19970428  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B11/02 ; B01J7/02  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for simply and safely generating chlorine dioxide gas, capable of efficiently generating chlorine dioxide gas in order to carry out fumigation disinfection and an apparatus for generating chlorine dioxide gas.

**SOLUTION:** This method for generating chlorine dioxide gas comprises stirring a mixed solution containing a nonvolatile organic acid solution, a chlorite solution and a chloride for improving chlorine dioxide-producing ability. This gas generator is equipped with a reaction vessel 1, an air pump 3, a vent pipe 6 which communicates with the air pump 3 and an air stone 7. The air stone 7 is immersed in the mixed solution and a sealable opening part 1a is formed at the top of the reaction vessel 1 at upper position than water level of the mixed solution.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182106

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 11/02

C 0 1 B 11/02

F

B 0 1 J 7/02

B 0 1 J 7/02

A

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-122896

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-312952

(32) 優先日 平8 (1996) 11月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 小川 勝利

神奈川県逗子市桜山3丁目6番2号

(72) 発明者 大山 正子

神奈川県横浜市金沢区乙船町10-1-208

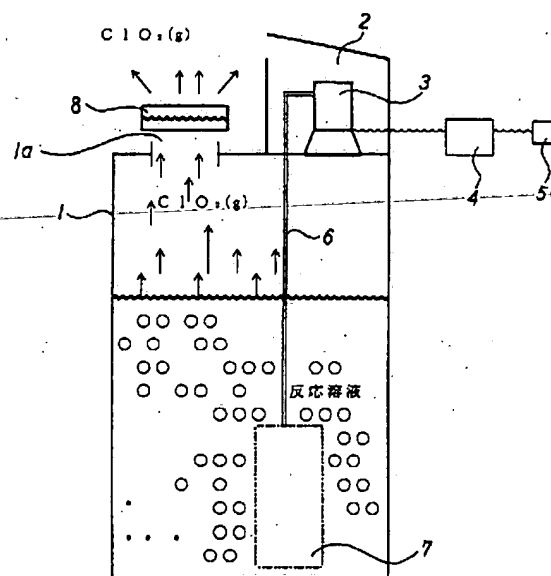
(74) 代理人 弁理士 的場 基憲

(54) 【発明の名称】 二酸化塩素ガスの発生方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 燻蒸消毒のために、二酸化塩素ガスを効率よく発生させる簡便且つ安全な二酸化塩素ガスの発生方法及び二酸化塩素ガス発生装置を提供する。

【解決手段】 不揮発性有機酸溶液と亜塩素酸塩溶液と二酸化塩素の生成能を向上させる塩化物とを含有する混合溶液を攪拌する、二酸化塩素ガスの発生方法である。ガス発生装置は、反応容器1と、空気ポンプ3と、空気ポンプ3に連通した通気管6及びエアーストーン7とを備える。エアーストーン7は、混合液に浸漬され、この混合液の水位より上方の反応容器1の頂部には、封止可能な開口部1aが設けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不揮発性有機酸溶液と亜塩素酸塩溶液と二酸化塩素の生成能を向上させる塩化物とを含有する混合液を攪拌し、反応生成した二酸化塩素を上記混合液外に放出させることを特徴とする二酸化塩素ガスの発生方法。

【請求項2】 上記混合液の攪拌をバブリングにより行うことを特徴とする請求項1記載の二酸化塩素ガスの発生方法。

【請求項3】 不揮発性有機酸がクエン酸、酒石酸、乳酸、リンゴ酸及びマレイン酸から成る群より選ばれた少なくとも1種のものであり、亜塩素酸塩が亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム及び亜塩素酸カルシウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであり、上記塩化物が塩化ナトリウム、塩化カリウム及び塩化カルシウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項1又は2記載の二酸化塩素ガスの発生方法。

【請求項4】 上記混合液が、1～55重量部の上記不揮発性有機酸と、0.1～25重量部の亜塩素酸塩と、1～50重量部の上記塩化物と、1～80重量部の水とを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の二酸化塩素ガスの発生方法。

【請求項5】 上記混合液中の亜塩素酸塩がほとんど消費された後、この混合残液に亜塩素酸塩を再添加して攪拌することにより、二酸化塩素の発生を繰り返すことを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の二酸化塩素ガスの発生方法。

【請求項6】 上記混合残液に上記塩化物を再添加することを特徴とする請求項5記載の二酸化塩素ガスの発生方法。

【請求項7】 不揮発性有機酸と亜塩素酸塩と二酸化塩素の生成能を向上させる塩化物とを含有する混合液を充填する反応容器と、この混合液を曝気するバブリング手段とを備え、

上記反応容器が、上記混合液の水位より上方に設けられた封止可能な開口部を有し、上記バブリング手段が、ガス圧送機とこのガス圧送機に連通された通気管と多孔質の気泡発生体とを有し、この気泡発生体が上記混合液に接触して配置されていることを特徴とする二酸化塩素ガス発生装置。

【請求項8】 上記バブリング手段が、上記反応容器に対して着脱自在であることを特徴とする請求項7記載の二酸化塩素ガス発生装置。

【請求項9】 上記開口部の近傍に送風機を付加して成ることを特徴とする請求項6又は7記載の二酸化塩素ガス発生装置。

【請求項10】 人力で運搬可能であり、上記反応容器の容積が50l以下であることを特徴とする請求項7～9のいずれか1つの項に記載の二酸化塩素ガス発生装置。

置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化塩素ガスの発生方法及び二酸化塩素ガスの発生装置に係り、更に詳細には、高度な衛生環境の維持を要求される食品加工場や医療施設内等を燻蒸消毒するのに適した簡便な二酸化塩素ガスの発生方法及びその発生装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】二酸化塩素は、化学式 $\text{ClO}_2$ で表され、融点 $-59^\circ\text{C}$ 、沸点 $11^\circ\text{C}$ の常温ではガス状の物質であって、ガス濃度8%で $20^\circ\text{C}$ では水に対して約7000ppm( $\text{mg/l}$ )の溶解度を示し、水中の溶存酸素と同様にガスが水に溶解した形で存在する。また、強い酸化力と殺菌性を有し、高度な衛生環境を維持する必要がある食品加工場や医療施設内等を燻蒸消毒するのに有用な物質である。

【0003】しかし、二酸化塩素は毒性が強く、また、ガス濃度10%以上で爆発性を示し、水溶液中に溶存する二酸化塩素は、温度上昇は勿論、若干の攪拌でもガス化し易く、この傾向は二酸化塩素の濃度が高い程顕著であり、危険性も高い。1000～3000ppmの二酸化塩素の水溶液を攪拌やバブリングでガス化させて燻蒸に利用することは可能であるが、この作業時には危険が常につきまとうので、防毒マスクの着用等が要求され、コストが高いばかりか、煩雑で負荷の大きな大変な作業となる。

【0004】また、二酸化塩素ガスの発生方法として、固体の亜鉛酸塩に不活性ガスで希釈した塩素ガスを通して反応させ、発生した二酸化塩素ガスを薫蒸チャンパーに導く方法が提案されているが(特公平5-86233公報、特開平7-163639公報)、この方法は、パイロット段階でも複雑なシステムとなり、極めて高価になることから、実用化には程遠い。

【0005】このように、純粋な二酸化塩素及び二酸化塩素水には取扱いに難があることから、安定化二酸化塩素と称するものが知られており、かかる安定化二酸化塩素としては、例えば5%亜塩素酸ソーダ溶液に3%無機pH緩衝物質等を加えた溶液で、数ppm～数十ppmの遊離二酸化塩素を含むもの又は含まないものがある。これらの溶液は、使用時に酸を加えて適度な二酸化塩素水として利用するが、純粋な二酸化塩素と同様に危険を回避できないし、高価でもある。また、安定化二酸化塩素溶液をゼオライトや珪藻土に含浸・乾燥させた固体で、数ppm～数十ppmの遊離二酸化塩素ガスを発生させるものも知られているが、放出される二酸化塩素の濃度は空気中の湿分濃度等の因子により定まるので、かかる固体は極限られた特定状態でのみ有効なものである。

【0006】一方、亜塩素酸塩を漂白や脱臭又は殺菌に

用いる場合には、酸や塩類を加えて弱酸性ないし中性近傍となし、遊離する二酸化塩素が過剰とならないようにコントロールして使用されている。常温における酸と亜塩素酸塩の反応は緩慢であるが、これまでの用途ではこの遅い反応速度に合わせた使い方がなされてきた。これに対し、本発明の使用目的である蒸気消毒では、短時間に目的ガス濃度を実現する必要がある、不揮発性の有機酸を加えて攪拌する従来法ではとてもこの目的にかなうものではなかった。

【0007】ところで、二酸化塩素を蒸気消毒に利用しようとする場合、 $10 \sim 100 \text{ m}^3$ 又はそれ以上の大きな容積を持つ環境を消毒しようとするれば、必然的に多量の二酸化塩素の取扱いが必要となり、これに伴う危険性の増大に如何に対処すべきかが大きな問題となる。そこで、高濃度の二酸化塩素水を多量に使用することなく、操作が複雑で高価な装置を必要とせず、任意の場所で実施可能な簡便且つ安全な二酸化塩素の取扱い方法が求められており、そのため、安全に可搬できるコンパクトな装置が望まれていた。しかも二酸化塩素の前駆体である亜塩素酸塩自体が二酸化塩素ランニングコストの大半を占めているので、二酸化塩素生成反応において転換率が高いことや、二酸化塩素発生助剤が消毒後に臭や金属腐食、その他の悪影響を及ぼさないことも重要である。更に、毎日又は数日おきに蒸気消毒を行う場合には、繰り返し使用が可能なガス発生方法及び発生装置が望まれる。

【0008】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、蒸気消毒のために、二酸化塩素ガスを効率よく発生させる簡便且つ安全な二酸化塩素ガスの発生方法及び二酸化塩素ガス発生装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、所定の塩化物を混入したり、密閉・開封が可能な反応容器などを用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の二酸化塩素ガスの発生方法は、不揮発性有機酸溶液と亜塩素酸塩溶液と二酸化塩素の生成能を向上させる塩化物とを含有する混合液を攪拌し、反応生成した二酸化塩素を上記混合液外に放出させることを特徴とする。

【0011】また、本発明の二酸化塩素ガス発生装置は、不揮発性有機酸と亜塩素酸塩と二酸化塩素の生成能を向上させる塩化物とを含有する混合液を充填する反応容器と、この混合液を曝気するバブリング手段とを備え、上記反応容器が、上記混合液の水位より上方に設けられた封止可能な開口部を有し、上記バブリング手段が、ガス圧送機とこのガス圧送機に連通された通気管と多孔質の気泡発生体とを有し、この気泡発生体が上記混

合液に接触して配置されていることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の二酸化塩素ガスの発生方法について詳細に説明する。本発明のガス発生方法は、上述の如く、不揮発性有機酸と、亜塩素酸塩と、特定塩化物とを含有する混合液を攪拌し、二酸化塩素ガスを発生させる。上記混合液は上記3成分を含有するものであれば十分であるが、代表的に、この混合液は、不揮発性有機酸溶液に、亜塩素酸塩溶液と特定塩化物とを添加して得られる。

【0013】ここで、亜塩素酸塩は、二酸化塩素前駆体たるガス発生原料として機能するものであり、具体的には水溶液形態で使用される。また、亜塩素酸塩としては、亜塩素酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及びこれらの混合物を用いるのが好ましく、具体的には、亜塩素酸ソーダ、亜塩素酸カリウム又は亜塩素酸カルシウム及びこれらの任意の混合物を用いるのが好ましい。

【0014】上記塩化物は、反応促進物質として機能するものであり、混合液中で塩素イオンを生成するような物質であれば特に限定されるものではなく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物を挙げることができるが、塩化ナトリウム、塩化カリウム又は塩化カルシウム及びこれらの任意の混合物を好ましく使用できる。

【0015】不揮発性有機酸は、二酸化塩素発生助剤として機能するものであり、水溶液形態で使用するのが好ましい。代表的には、クエン酸、酒石酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸又はマレイン酸等及びこれらの混合物が挙げられるが、これらのうちでも、食品添加物として広く用いられるクエン酸や酒石酸を単独又は混酸として用いるのがコスト面から好適である。なお、塩酸、硫酸、燐酸のような鉱酸中では、亜塩素酸塩との反応には塩酸が好適で広く用いられているが、揮発性でステンレス腐食を生じさせるので、本発明が意図する蒸気には使用できない。他の強酸もある程度の高濃度で使用すると、弱酸である有機酸に比べて腐食性や危険率は高く、また使用後の反応残液を捨てる場合にも危険性のみならず自然環境へのインパクトも大きく好ましくない。

【0016】次に、上述の混合液における各種成分の配合量について説明する。この配合量は、発生させる二酸化塩素ガス量や繰り返しのガス発生回数等に応じて適宜選定することができるが、亜塩素酸塩を0.1～25重量部、不揮発性有機酸を1～55重量部、上記塩化物を1～50重量部、水のような溶媒を1～80重量部とするのが好ましい。亜塩素酸塩が25重量部を超えると、危険物指定になり取扱いが困難になるので好ましくない。

【0017】なお、理論上、亜塩素酸塩と不揮発性有機酸とは、有機酸の種類に応じて1:0.5～1:0.33のモル比で反応して二酸化塩素ガスを発生するが、亜

塩素酸塩の反応モル数に対して10倍以上の大過剰の不揮発性有機酸を配合し、反応により亜塩素酸塩がほとんど消費された後に必要量の亜塩素酸塩を繰り返し添加することにすれば、二酸化塩素ガスを間欠的に複数回発生させることができるので、周囲環境を定期的に複数回消毒する必要がある場合には、極めて便利である。

【0018】また、上述の混合液の攪拌は、反応により二酸化塩素ガスを混合液外に放出できれば特に限定されるものではなく、超音波による振動、振盪やプロペラ等の攪拌子による機械的な攪拌であってもよいが、発生した二酸化塩素ガスの希釈拡散を促進する観点からはバブリング法を採用するのが好適である。なお、バブリングに用いる通気ガスとしては、特に限定されず、空気、窒素及びヘリウム等の各種不活性ガスを例示できる。反応時間、特にバブリング時間は、混合液量と通気量、温度、意図する二酸化塩素ガス発生量により適宜選定でき、通常1～10時間とすることができるが、二酸化塩素ガスによる蒸気濃度10～50ppmに対応した殺菌時間を考慮すると、1～5時間程度が推奨される。

【0019】なお、本発明のガス発生方法の好適形態は、不揮発性有機酸と亜塩素酸塩との空気バブリングによる酸2液法を採用するものであり、かかる方法を採用することにより、0℃～常温での反応環境にて、亜塩素酸塩からの二酸化塩素収率（転換率）を80%以上とし、小型の反応容器を備える可搬可能なガス発生装置を実現し、しかも取扱い中の安全性を向上させることができる。

【0020】次に、本発明のガス発生方法を適用した燻蒸消毒法の一例について説明する。かかる燻蒸消毒法は、後述する本発明の二酸化塩素ガス発生装置により簡易に実現されるものであるが、密閉可能な消毒環境内（空間内や室内）において、上述のガス発生方法を実施することにより実現される。

【0021】具体的には、消毒環境内に、上述の混合液が充填された容器と、攪拌機又はバブリング装置とを搬入し、容器中の混合液を攪拌又はバブリングすればよい。これにより、反応発生した二酸化塩素ガスは、バブリングの場合にはバブリングガスに随伴して反応溶液外（消毒環境内）へと拡散するので、当該消毒環境の燻蒸消毒を実現できる。なお、この場合、バブリング開始時間や終了時間をタイマー等でセットし、搬入者を退避させた後に、バブリングを開始することにすれば安全性を確保することができる。

【0022】また、本発明によれば、一定時間攪拌又はバブリングし、当初の反応混合液に添加された二酸化塩素前駆体である亜鉛素酸塩がほとんど消費された残余の溶液を次の消毒時まで密閉保存しておくことが可能であり、その後の消毒必要時に、必要量の二酸化塩素前駆体を追加して消毒環境内へ再搬入し、前回同様に燻蒸消毒を行うことができる。なお、この場合、亜塩素酸添加

量を調整することにより、蒸気濃度を変化させることも可能である。

【0023】次に、本発明の二酸化塩素ガス発生装置について詳細に説明する。上述の如く、本発明の二酸化塩素ガス発生装置は、上述の混合液を充填する反応容器と、この混合液のバブリング手段とを備える。ここで、反応容器は、混合液を収容できれば十分であり、円筒状、半球状、角柱状及び截頭錐状など種々の形状を採り得るが、密閉可能な構成を有し、具体的には、充填されている混合液の水位より上方に封止可能な開口部を有する。なお、この開口部は、混合液の給排出口や二酸化塩素ガスの放出口として機能するが、発生した二酸化塩素ガスの拡散を促進する観点からは、この開口部の近傍に送風機を設置するのが好ましい。

【0024】また、上記バブリング手段は、ガス圧送機とこのガス圧送機に連通された通気管と多孔質の気泡発生体とを有し、上記反応容器と一体又は別体に形成されている。なお、別体で形成されている場合には、反応容器に対して着脱自在に構成され、ガス発生後における反応容器の密閉を妨げないような構成とすることが好ましい。

【0025】ガス圧送機としては、バブリング用のガスを送気できるものであればよいが、具体的には、エアーポンプやコンプレッサーを例示できる。また、気泡発生体としては、バブリング用ガスを通過させる多孔性を有すれば十分であり、各種セラミックス、金属及び樹脂等で形成された散気管やエアーストーン等を挙げることができる。

【0026】なお、上述してきた本発明のガス発生装置は、簡便で繰り返しが容易な燻蒸消毒を可能にすべく、人力で運搬できる程度の大きさ及び重量を有することが好ましい。また、反応容器、通気管及び気泡発生体は、混合液との関係から耐食性を有する樹脂、例えばポリエチレン、塩化ビニル、チタン及びチタン合金やセラミックスから形成されていることが好ましい。

【0027】以下、図面を参照して、本発明のガス発生装置を具体的に説明する。図1は、本発明のガス発生装置の一例を示す断面図である。同図において、このガス発生装置は、塩化ビニル製反応容器1と、ガス圧送機の一例である空気ポンプ3と、ポンプ3に連通した塩化ビニル製の通気管6及び気泡発生体の一例であるエアーストーン7とを備えており、空気ポンプ3と通気管6とエアーストーン7とでバブリング装置が構成されている。

【0028】反応容器1の頂部には、空気ポンプ3等を収納する収納庫2が反応容器1と一体に形成されており、空気ポンプ3は、ON・OFFタイマー4を介して電源5に接続されている。また、空気ポンプ3と連通しているエアーストーン7は、反応容器1に充填された上記混合液に浸漬され、この混合液の水位より上方に位置する反応容器1の頂部には、ネジ止めにより封止可能な

開口部1aが設けられている。このガス発生装置では、開口部1aから、混合液及び各種成分の給排出や発生する二酸化塩素ガスの放出が可能であり、この開口部1aの上方には、送風機の一例である扇風機8が設置されており、二酸化塩素ガスの拡散を促進して迅速な燻蒸消毒を実施できるようになっている。

【0029】以上の構成を有するガス発生装置において、空気ポンプ3を作動させ、エアーストーン7により混合液のバブリングを開始すると、混合液中の亜塩素酸塩と有機酸とが反応して二酸化塩素ガスを発生し、発生した二酸化塩素ガスは、バブリング用ガスの一例である空気に同伴されて混合液外に放出され、更に開口部1aから扇風機8を介して消毒環境内に迅速に拡散し、当該消毒環境内の燻蒸消毒が行われる。

【0030】所定時間のバブリングによる二酸化塩素ガスの放出（燻蒸消毒）が終了すれば、通気管6とエアーストーン7等を反応容器1から取り外し、開口部1aを封止し、混合残液を反応容器1内に密閉した状態で次の燻蒸消毒使用まで作業環境室温で保存することができる。そして、次の消毒時には、必要量の亜塩素酸塩水溶液及び所要に応じて上記塩化物を追加してバブリングを行えばよく、当初の混合液に、亜塩素酸塩の反応モル数より10～50倍過剰の有機酸を配合しておけば、容易に燻蒸消毒を10～50回繰り返すことができる。

【0031】なお、ガス発生装置を人力で容易に運搬できることを実現するため、反応容器1の容積は50l以下、特に好ましくは5～30lとするのがよく、反応容器1に取手やキャスターを付けると便利である。また、反応容器1に覗き窓を設ければ、混合液量やバブリング状態を確認でき、更に便利である。また、ポンプ3としても、ダイヤフラム式のポンプを用いて小型・軽量化を図るのが好ましいが、迅速な燻蒸消毒を考慮すると、バブリング用ガスの通気量は混合液量（液柱の高さ）で変化するものの、標準で毎分5l以上の送気能力を有するポンプを用いることが望ましい。

【0032】以上のように、本発明は、ガス発生装置を小型化しておけば、消毒環境の大小に応じて、搬入するガス発生装置の数を増減調整でき、最適な燻蒸消毒を実

現できるのみならず、混合液量や亜塩素酸塩の添加量を調整するだけで燻蒸ガス濃度を制御することができるフレキシブルな方法である。また、特殊な装置を使用しておらず、簡便な操作にて安全で低廉な二酸化塩素ガスを発生させることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

（実施例1～5）ガス洗浄瓶による二酸化塩素ガスの発生

300ml容積のガス洗浄瓶に純水100mlを採り、塩化物（反応促進物質）及び不揮発性有機酸を表1に示した処方で仕込み、更にバブリング開始直前に6%亜塩素酸ソーダ溶液5mlを各瓶に添加した。

【0034】次いで、通気量2～3l/minの条件下、ベビーコンプレッサーの二次圧を0.5kg/cm<sup>2</sup>として、空気バブリングをそれぞれ3時間～5時間行い、発生した二酸化塩素ガスを、100mlの純水にpH8の濃厚磷酸緩衝液10mlと10%ヨウ化カリウム20mlを添加した300mlガス洗浄瓶に吸収させた。得られた吸収液をビーカーに移し、チオ硫酸ソーダ標準液で滴定し（滴定数A）、滴定終了後に2規定塩酸を加えてpH2とし、遊離したきたヨウ素を同じくチオ硫酸ソーダ標準液にて滴定した（滴定数B）。得られた結果を表2に示す。なお、発生吸収したガスが純粋な二酸化塩素であればB/Aの比は4.0となる。

【0035】（比較例1及び2）塩化物の添加効果を確認するために、塩化物を無添加とした以外は、実施例1～5と同様の操作を繰り返し、得られた結果を表2に示した。なお、比較例1は、20gのクエン酸のみを添加した例であり、比較例2は、10gのクエン酸と10gの酒石酸との混合液を添加した例である。表2に示した如く、実施例1～5では、塩化物の添加により、比較例1及び2に比し高転換率（発生率）が達成され、且つ理論的に純粋な二酸化塩素が得られていることが分かる。

【0.0-3-6】

【表1】

実施例	不揮発性有機酸 (g)				反応促進物質 (g)		
	クエン酸	酒石酸	乳酸	リンゴ酸	食塩	塩化カリ	塩化カルシウム
例1	20				3		
例2	10	10			3		
例3	15			5	2	1	
例4		10	10				4
例5	5	5	5	5		3	
比較1	20						
比較2	10	10					

【0037】

【表2】

	通気時間 (hr)	二酸化塩素発生量 (mg)	発生率 (%)	B/A
例 1	5	153	86	4.1
例 2	5	148	82	4.0
例 3	5	148	82	3.9
例 4	3	144	80	4.2
例 5	3	137	76	4.1
比較例 1	5	53	30	6.1
比較例 2	5	53	31	6.0

【0038】（実施例6）二酸化塩素ガス発生装置による発生例

図1に示したガス発生装置において、反応容器1を塩化ビニル製の容積20lの有底円筒形とし、空気ポンプ3の標準通気量を8l/minとし、通気管6を内径4mmの塩化ビニル製チューブとし、エアストーン7を1cm角×長さ5cmの硝子焼結散気石とした。また、電源5はAC100Vとし、タイマー4を経由してポンプ3に接続した。

【0039】反応容器1に、予め10重量%クエン酸と10重量%乳酸と2%重量塩化ナトリウムと1%塩化カリウムとの混合溶液10lを仕込んでおき、この混合溶液に、タイマースタート10分前に15重量%亜塩素酸ソーダ溶液100mlを添加した。なお、タイマー4はポンプ3が作動してバブリングが開始されてから5時間稼働するようにセットした。このガス発生装置を、コンクリート床壁を有するの容積100m<sup>3</sup>の冷蔵庫（常時0℃前後）内に持ち込み、二酸化塩素ガスの発生状況をテストした。なお、テスト中は冷風を停止した。

【0040】その結果、冷蔵庫内の二酸化塩素ガス濃度は、冷蔵庫内にインサートしたテフロンチューブよりサンプリングした空気をガステック社製の検知管で測定したところ、スタート30分後に25ppm (ml/m<sup>3</sup>)に達した。また、これ以後5時間はこの濃度で推移した。テスト終了後に残液中の亜塩素酸ソーダ量を酸化還元滴定法にて調べたところ、仕込み量の90%が消費されていた。発生した二酸化塩素ガス濃度から計算すると、添加した亜塩素酸ソーダの二酸化塩素ガスへの転換率は理論値の80～85%であった。

【0041】2日後、残液の入った反応容器に、10重量%食塩入りの15%重量亜塩素酸ソーダ溶液100mlを再添加して、常温の同容積の部屋でテストした結果も同様な結果であった。この発生テスト（再発生テスト）を10回繰り返したが、まだ充分繰り返し使用できる状態であった。

【0042】以上の実施例により具体的に説明したよう

に、本発明の方法及び装置を使用すれば、作業者が高濃度の二酸化塩素ガスに暴露されることなく安全に作業でき、所要に応じて塩化物添加の亜塩素酸塩を追加するのみで多数回の二酸化塩素ガスの発生を行うことができるので、経済性が高く、しかも特別な装置も不要になるため、画期的に改善された二酸化塩素ガスによる燻蒸消毒が実現される。

【0043】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、所定の塩化物を混入したり、密閉・開封が可能な反応容器などを用いることとしたため、燻蒸消毒のために、二酸化塩素ガスを効率よく発生させる簡便且つ安全な二酸化塩素ガスの発生方法及び二酸化塩素ガス発生装置を提供することができる。即ち、本発明の方法によれば、作業者が有毒な二酸化塩素ガスを吸入することなく、高効率な二酸化塩素発生と燻蒸濃度及び時間に対応でき、しかも簡単な構成の装置で簡便な操作により、実際の燻蒸ができる優れたシステムが提供される。また、本発明では、二酸化塩素前駆体たる亜塩素酸塩の追加のみで多数回の使用ができるので、経済性が高いことは勿論、危険性の高い高濃度二酸化塩素の使用を回避し、且つ複雑で危険な操作と専門知識を要求されるガス発生機を要しない極めて安全性の高い二酸化塩素燻蒸ガス発生方法及びその装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二酸化塩素ガス発生装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 1 a 開口部
- 2 収納庫
- 3 空気ポンプ
- 4 タイマー
- 5 電源
- 6 通気管
- 7 エアストーン

【図1】

